

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-72238

(43)公開日 平成10年(1998)3月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 3/112			C 0 3 C 3/112	
21/00	1 0 1		21/00	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平9-124873	(71)出願人	591004869 カールツァイスースティフツング CARL-ZEISS-STIFTUNG ドイツ連邦共和国、デー89518 ハイデ ンハイム、アン、デル、プレント (番地な し)
(22)出願日	平成9年(1997)4月28日	(72)発明者	ブルクハルト、シュベイト ドイツ連邦共和国、55126 マインツ、プ リニウスヴェーク 20
(31)優先権主張番号	1 9 6 1 6 6 3 3 . 0	(74)代理人	弁理士 ▲吉▼田 繁喜
(32)優先日	1996年4月26日		
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54)【発明の名称】 化学強化可能なアルミノケイ酸塩ガラス及びその使用

(57)【要約】

【課題】 化学強化可能であり、気泡の数及びサイズが小さいアルミノケイ酸塩ガラスを提供する。

【解決手段】 ガラスは、酸化物基準のモル%表示で以下の組成を有する；SiO₂：63.0～67.5、Al₂O₃：9.5～12.0、Na₂O：8.5～15.5、K₂O：2.5～4.0、MgO：3.0～9.0、ΣCaO+SrO+BaO+ZnO：0～2.5、TiO₂：0.5～1.5、CeO₂：0.02～0.5、As₂O₃：0.02～0.35、SnO₂：0～1.0、F₂：0.05～2.6、但し、SiO₂/Al₂O₃：5.3～6.85、Na₂O/K₂O：3.0～5.6、Al₂O₃/K₂O：2.8～3.6、Al₂O₃/(TiO₂+CeO₂)：7.6～18.5。ヒ素非含有の場合、SnO₂：0.02～1.0、F₂>0.5～2.6である。

1

2

【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】 酸化物基準で以下の組成

SiO ₂	63.0～67.5モル%、
Al ₂ O ₃	9.5～12.0モル%、
Na ₂ O	8.5～15.5モル%、
K ₂ O	2.5～4.0モル%、
MgO	3.0～9.0モル%、
Σ CaO+SrO+BaO+ZnO	0～2.5モル%、
TiO ₂	0.5～1.5モル%、
CeO ₂	0.02～0.5モル%、
As ₂ O ₃	0.02～0.35モル%、
SnO ₂	0～1.0モル%、
F ₂	0.05～2.6モル%、

但し、

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	5.3～6.85、
Na ₂ O / K ₂ O	3.0～5.6、
Al ₂ O ₃ / K ₂ O	2.8～3.6、
Al ₂ O ₃ / (TiO ₂ + CeO ₂)	7.6～18.5

を有することを特徴とする気泡の総数及びサイズが小さい ※【請求項3】 CaO、SrO、BaO及びZnOの合計量が0.1～2.5モル%であることを特徴とする請求項1又は2に記載のガラス。

【請求項2】 0.05～0.7モル%のF₂を含有す 20 求項1又は2に記載のガラス。
ることを特徴とする請求項1に記載のガラス。 ※ 【請求項4】 酸化物基準で以下の組成

SiO ₂	63.0～67.5モル%、
Al ₂ O ₃	9.5～12.0モル%、
Na ₂ O	8.5～15.5モル%、
K ₂ O	2.5～4.0モル%、
MgO	3.0～9.0モル%、
Σ CaO+SrO+BaO+ZnO	0～2.5モル%、
TiO ₂	0.5～1.5モル%、
CeO ₂	0.02～0.5モル%、
SnO ₂	0.02～1.0モル%、
F ₂	>0.5～2.6モル%、

但し、

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	5.3～6.85、
Na ₂ O / K ₂ O	3.0～5.6、
Al ₂ O ₃ / K ₂ O	2.8～3.6、
Al ₂ O ₃ / (TiO ₂ + CeO ₂)	7.6～18.5

を有することを特徴とする、フロートガラス装置で製造でき、気泡の総数及びサイズが小さい化学強化可能なアルミノケイ酸塩ガラス。

【請求項5】 CaO、SrO、BaO及びZnOの合計量が0.1～2.5モル%であることを特徴とする請求項4に記載のガラス。

【請求項6】 請求項1乃至3のいずれか一項に記載のガラスの、ハードディスク用強化ガラス基板の製造のための使用。

【請求項7】 前記請求項1乃至5のいずれか一項に記載のガラスの、強化安全ガラスの製造のための使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、気泡の総数及びサ★50

★イズが小さい、化学強化（もしくは化学的予備応力付与）可能なアルミノケイ酸塩ガラスに関する。このようなガラスは、特に、情報記録用の基板ガラスとして、また安全ガラス板又は成形品としての使用に適している。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】この種のガラスは、加工及び化学強化処理（もしくは化学的予備応力付与処理）後、高い化学的、機械的及び熱的負荷に耐えることができねばならない。例えば、基板ガラスは、その後の仕上げ工程中、例えば、データ保持媒体としての磁気及び光ハードディスクの製造時のコーティングの間に高温に熱せられ、その後短時間に冷却される。ハードディスクとしての使用時にも大きな機械的負荷がかかり、そうした負荷は、例えば、回転速度で3,50

0~10, 000rpm、回転軸への締め付け応力で300N/mm²にもなる。安全ガラス板は、枠体やドア類に少なくとも50N/mm²の圧力で締め付けられる。機械的に破壊されると、これらはDIN 1249、パート12に規定されるように粉々に破壊されねばならない。ランプカバーや電球は、ガラスと枠体又はホルダーとの間に大きな温度勾配(ΔT>200℃)にさらされ、そしてその表面にホットスポット(周囲より局部的に温度が高い点)を生ずる。

【0003】特に0.25~3.0mmの厚さを有する薄いガラスは、化学的に強化処理された場合にのみそのような負荷に耐えることができる。熱強化(熱的予備応力付与)によって機械的強度を増大させるには、最低でも厚さ3mm以上が必要とされるので、塩浴中でのイオン交換による化学強化がここでの選択肢となる。ガラス転移点T_gより下での化学強化においては、ガラス中のイオン直径の小さなアルカリ金属イオンが、塩浴中のイオン直径の大きなアルカリ金属イオンによって置換され、たとえば、Li⁺がNa⁺によって、Na⁺がK⁺によって置換される。その結果、イオン交換深さの約2/3に相当する厚さ約14~230μmの圧縮応力帯域が形成され、350~900N/mm²の曲げ強さが達成される。

【0004】前記した用途のための他の重要なファクターは、固型混在物や泡などの欠陥の数及びサイズに関するガラスの品質である。アルミノケイ酸塩ガラスは、清澄化し難く、従って、気泡の数ができるだけ少なく、しかもそのサイズができるだけ小さくしなければならぬという点について高品質ではない、ということが知られている。ガラス生産プロセスでは、サイズが異なり、また重複しないサイズ分布関数を持つ2種の気泡が生ずる。2つのクラスにおける最大気泡径は、従来の、また常法に従って清澄化されたアルミノケイ酸塩ガラスについては50μmと500μmである。

【0005】安全ガラス製造においては、肉眼で認識可能な気泡、即ち直径φ≧80μmの気泡は全て妨害となる。このため、品質制御においては、ガラス体積1リットル当たりそのような気泡を多くても1個だけ含むガラス板のみが許容される。これと対照的に、著しく小さい、即ち約50μm未満の気泡はこの用途に対する妨げとはならない。このことは、コーティング製品用基板、例えばハードディスク基板など、高精度に研磨された基板としての用途には当てはまらない。この場合、大きな気泡が存在してはならないことは勿論、2~15μm以下の直径を有する小さい気泡や固型混在物でさえも、比較的多数の場合には許容されない。何故ならば、もしそれらが基板表面部にあつて研磨された場合、その直径に相当*

*する凹孔を生じ、それによって表面平滑性が失われ、所望の用途に対して不適当となる。与えられた厚さのガラス基板で、気泡が正確に2つの表面のうちの1つに存在する確率が比較的に高い場合、容易に誘導できるように、気泡又は固型混在物の均一直径をD、気泡及び混在物の密度をNとすると、気泡又は固型混在物によって生ずる欠陥がサイズFの2つの基板表面のうちの1つに存在する確率Wは、

$$W = 2 \times D \times F \times N$$

10 で与えられる。例えば、ガラス体積1リットル当りの気泡及び固型混在物のN=2,500、D=10μm、F=30cm²とすると、0.15の確率Wが得られる。従ってまた、上記のような小さなサイズの気泡の数が大き過ぎる場合、生産歩留りが著しく減少し、上記計算例では0.85倍となる。このことは、およそ7枚の基板毎に1枚の欠陥基板が発生することを意味する。

【0006】アルミノケイ酸塩ガラスが清澄化に劣る点は、Na₂Oの他に、ガラス中に或る限度内の含有量でLi₂Oを含有させることで改善できる。これによって均質化処理中にガラスの粘度が減少し、脱ガスを促進する。このようなガラスはドイツ特許出願公開公報DE 42 06 268A1に記載されている。しかしながら、ガラス中にLiイオンが存在すると、イオン交換による化学強化の過程で高い圧縮応力を達成することが困難となる。これは、2つのタイプのイオン交換、すなわち、Li⁺のNa⁺による置換と、Na⁺のK⁺による置換とが生じることとなり、また、イオン交換の過程では、通常、Na塩とK塩の特定の混合比及び狭い温度範囲を遵守する必要があるからである。これによって、応力がほんの僅かしか生じないか、又は全く生じない結果となり、あるいは応力緩和に対する耐性を全く持たないガラスとなる。化学強化ガラスにおける応力緩和の駆動力は濃度勾配である。ガラス中のフッ化物は、酸素イオンとともに、ガラスの陰イオン網状構造を形成しており、こうした網状構造中では大きなイオンも容易に拡散できる。このことが、応力の低減を促進することになる。従って、比較的高い含有量でフッ化物を含有するガラスは化学強化に適していない。

【0007】従って、本発明の目的は、化学強化可能であり、強化後、高い曲げ強さを有し、応力緩和が低いと共に、気泡の数及びサイズに関して高い品質を有し、従って、前記したような情報記録用のガラス基板や安全ガラスなどの用途に最適に使用できるアルミノケイ酸塩ガラスを見出すことにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明によれば、酸化物基準で以下の組成

SiO₂ 63.0~67.5モル%、

Al₂O₃ 9.5~12.0モル%、

Na₂O 8.5~15.5モル%、

5	
K_2O	2.5~4.0モル%、
MgO	3.0~9.0モル%、
$\Sigma CaO+SrO+BaO+ZnO$	0~2.5モル%、
TiO_2	0.5~1.5モル%、
CeO_2	0.02~0.5モル%、
As_2O_3	0.02~0.35モル%、
SnO_2	0~1.0モル%、
F_2	0.05~2.6モル%、

6

但し、

SiO_2 / Al_2O_3	5.3~6.85、
Na_2O / K_2O	3.0~5.6、
Al_2O_3 / K_2O	2.8~3.6、
$Al_2O_3 / (TiO_2 + CeO_2)$	7.6~18.5

を有することを特徴とする気泡の総数及びサイズが小さい化学強化可能なアルミノケイ酸塩ガラスが提供される。上記ガラスは、特にハードディスク用強化ガラス基板の製造に好適に使用できる。さらに本発明によれば、ヒ素フリーのアルミノケイ酸塩ガラスも提供される。このガラスは、ヒ素酸化物を含有しない代りに、 SnO_2 0.02~1.0モル%及び $F_2 > 0.5 \sim 2.6$ モル%を含有する以外は前記ガラスと同様の組成及び比率を有することを特徴としている。これによって、フロートガラス装置で製造でき、気泡の総数及びサイズが小さい化学強化可能なアルミノケイ酸塩ガラスが提供される。また、前記のような本発明のガラスは、強化安全ガラスの製造に好適に使用することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のアルミノケイ酸塩ガラスでは、 SiO_2 含量は67.5モル%を越えてはならず、これは、この含量を越えると、融点が過剰に上昇してしまうからである。一方、 SiO_2 含量は63.0モル%未満となってもならず、これは、この含量未満では、耐薬品性が著しく損なわれるからである。同じ理由から、 Al_2O_3 含量も12.0モル%を越えてはならず、9.5モル%未満であってもならない。良好な耐酸性と良好なイオン交換性の双方を確保するためには、 SiO_2 と Al_2O_3 は、互いに均衡のとれた比率で存在する必要がある。すなわち、 SiO_2 / Al_2O_3 のモル比は、5.3~6.85の範囲内になければならない。

【0010】ガラスの基本的成分として、アルカリ金属酸化物がある。後述する清澄剤を本発明に従って効果的に組み合わせることにより、 Li_2O を完全に除外することが可能となり、単一の新規なガラスで、気泡品質と化学強化の双方について、前記目的で述べた所望の特性を同時に達成することが可能となる。 Na_2O 含量は、8.5~15.5モル%の範囲内になければならない。 Na_2O 含量が15.5モル%を越えると、耐薬品性が低下してしまい、一方、8.5モル%より低いと、まず第一に、ガラスが溶融し難くなり、第二に、 $Na^+ / K^+ 50$

*+ のイオン交換のみによる強度の増加が制限されてしまう。

【0011】格別かつ驚くべき作用を有する成分は K_2O であり、この成分は、2.5~4.0モル%の量で存在する必要がある。この成分は、ガラスの熔融性を増大させ、ガラス中の Na イオンの、塩浴中の K イオンによるイオン交換過程を促進する。さらに、均質化過程も簡素化され、泡の不在という所望の状態に近づくこととなる。これは、同モル数の Na_2O と比べて、 K_2O の方がガラスの塩基性を増大し、その結果、優れた耐薬品性や化学強化性（化学的予備応力付与性）を損なうことなく、精澄を簡単にするためである。同じ化学的及び機械的特性を有し、気泡特性の優れたガラスを簡単に製造できるのは、上述の範囲内の場合だけである。さらに、 Al_2O_3 / K_2O の比率も重要である。 Al_2O_3 の含有が多くなればなる程、より多量の K_2O が必要となる。従って、 Al_2O_3 / K_2O のモル比は2.8~3.6の範囲内になければならない。 K_2O 含量が2.5モル%未満で、 Al_2O_3 / K_2O 比が2.8未満の場合には、気泡の密度及び気泡のサイズが増大し、一方、 K_2O 含量が4.0モル%より大きく、 Al_2O_3 / K_2O 比が3.6より大きい場合には、化学強化処理（化学的予備応力付与処理）の間にガラスの強度を充分増大させることができない。2種のアルカリ金属酸化物も、互いに均衡のとれた比率で存在する必要がある。すなわち、 Na_2O / K_2O のモル比は、3.0~5.6の範囲内になければならない。

【0012】他の必須の成分は MgO であり、最低でも3.0モル%存在する必要がある。その結果、ガラスの塩基性度が上昇し、均質化が促進される。しかしながら、二価イオンの存在下では、アルミノケイ酸塩ガラス中で Na イオンがより強く結合するので、 MgO はイオン交換過程を阻害することとなる。このため、 MgO は、最大でも9.0モル%を越えてはならない。他のアルカリ土類金属酸化物及び ZnO も、同様の作用を有する。したがって、ガラスは、 CaO 、 SrO 、 BaO 及び ZnO を、総量 $\Sigma CaO+SrO+BaO+ZnO$

で、0～2.5モル%、好ましくは0.1～2.5%含有することができる。MgOが、他のアルカリ土類金属酸化物及びZnOより好ましいのは、MgOが、BaO、CaOと同様に溶解性を向上させる一方で、これらの酸化物より耐薬品性を損なう度合いが少ないからである。さらにTiO₂もガラスの必須の成分である。TiO₂の含量は、0.5モル%以上である必要があるものの、1.5モル%を越えてはならず、これは、この範囲外であると、バッチの熔融の間に支障が生じるからである。

【0013】気泡の総数及びサイズに関して最良の結果を得るためには、他の成分、即ち清澄剤及び清澄助剤も、均衡のとれた組み合わせで存在する必要がある。CeO₂はガラス中に0.02～0.5モル%存在する必要がある。CeO₂は、精澄機能を有するばかりでなく、ガラスに、医学上問題の多い紫外線の充分に高い吸収能を付与するものである。したがって、照明産業でのガラスの使用も可能となる。清澄剤の必要量は、ガラス中に存在するAl₂O₃の量に左右されることが見出された。ガラス中に存在するAl₂O₃の量が多いほど、清澄剤の必要量が増大する。具体的には、Al₂O₃ / (CeO₂ + TiO₂) のモル比が、7.6～18.5の範囲内となるようにする必要がある。As₂O₃は0.02～0.35モル%の量で存在しなければならない。SnO₂も同様に清澄化に有効であり、1.0モル%以下の量で存在できる。

【0014】ガラスは、さらに、0.05～2.6モル%の量のF₂も含有する必要がある。この範囲の下限は、気泡品質の必要上設定されたものであり、上限は、ガラスの網状構造に対するフッ化物の前述の作用に鑑みて設定されたものである。上記組成のガラスは、例えば、従来の引抜法によって加工できる。その高い気泡品質及び良好な強化性（予備応力付与性）のために、データ保持媒体用の強化ガラス基板や強化安全ガラスの製造に非常に適している。

【0015】As₂O₃が添加されない場合、新規なガラスはまたフロートガラス装置で加工することもできる。請求項3に規定されるようなこのタイプのヒ素非含有ガラスは、所望の高い気泡品質を達成するために、前記した量のTiO₂及びCeO₂に加えて、0.02～1.0モル%のSnO₂及び0.5～2.6モル%のF₂を含有する。すなわち、ヒ素含有ガラスに比べて、フッ化物の最低含有量を高くする必要があり、またSnO₂が必須成分となる。このガラスは、ヒ素含有ガラスの著しく優れた気泡品質は達成できないけれども、同様に非常に良好な気泡品質を有し、特に前記した大きな直径のクラスの気泡の数に関して良好であり、従って、強化安全ガラスの製造に非常に適している。

【0016】新規なガラスの組成は、化学強化処理によって簡単にガラス中に強力な耐久性のある化学強化（予

備応力付与）を構築できるようにされている。このためには、ガラスは100重量%～90重量%以上のカリウム塩、例えば硝酸カリウムを含有し、浴温度が350～550℃であるような通常の塩浴に、0.5～20時間にわたって浸漬する。塩浴は、その融点を下げる他の成分を含有することができる。こうした処理によって、厚さが約14μmから230μm以上、曲げ強度が350～900N/mm²の圧縮応力帯域が生成する。その際、温度が低いほど、長時間の浸漬時間が必要となる。

10 塩浴には、一般的なカリウム塩で、上記温度範囲でその陰イオンが安定であるようなものは全て使用することができる。塩浴（通常、カリウム塩100%から開始する）は、イオン交換のためにカリウム含量が低減し、所望のイオン交換深さが得られなくなった時点で交換する。こうした状況となるのは、通常、カリウム塩が90重量%となった時点である。最初から、10重量%以下の他の塩を使用して、浴の融点を下げた状態で開始することも可能である。このことは、もちろん、浴のイオン交換能力が、その分早めに消耗することを意味する。

20 【0017】

【発明の効果】本発明の新規なガラスの利点は、容易に化学強化（化学的予備応力付与）でき、化学強化後に高い曲げ強さを有し、また、気泡の総数が少なくそのサイズも小さいという点について高い品質を有し、これらの特性を組み合わせることで有していることにある。本発明の他の効果及び利点は、前述した説明及び以下の実施例から明らかであろう。

【0018】

30 【実施例】表1は、本発明の新規な化学強化処理（化学的予備応力付与処理）したガラスの幾つかの例を示しており、それらの組成、KNO₃浴中でのイオン交換条件、並びに気泡品質及び強度に関連した諸特性を示す。

【0019】ガラスは、4リットル入りの白金るつぼ中で、通常原材料から製造した。原材料は、1,580℃の溶解温度にて、8時間にわたって投入した。ガラスは、その後14時間にわたってこの温度に保持してから、攪拌しながら8時間かけて1,400℃まで冷却し、500℃に余熱しておいた黒鉛の型内に注いだ。予備的な目視検査を行うために、この鋳造ブロックを、表面を研磨した立方体に加工した。このガラス品から、通常の方法で、ハードディスク基板の形状と寸法を有する円形のガラス盤、すなわち、外径が65.0mm、厚さが0.635mmで、直径20.0mmの孔が中央に開いたガラス盤を製造した。精密に研削、研磨したこのガラス盤に、KNO₃浴中で、表に示した各条件下にて、化学強化処理を行った。

【0020】新規なガラスは、白金トラフ中で生産スケールで製造することができ、あるいは別の方法として、セラミック、例えばAZSレンガ（アルミニウム-ジルコニウム-酸化ケイ素系セラミック）でライニングされ

た溶解タンク中で製造することもできる。公知のように、ガラスの気泡の総数は溶融容積の関数として変化する。通常、容積を増せば改善される。従って、表1の実施例3のガラスはまた、溶融容積 $>1\text{ m}^3$ の生産スケールで製造され、ガラス体積1リットル当たり多くても2つの小さい気泡($\phi=1\sim20\mu\text{m}$)と2つの大きい気泡($\phi=80\sim150\mu\text{m}$)を有していた。前記した他の特性に関する要求も満たしていた。

【0021】表1中に示した各特性は、以下の方法で測定したものである。曲げ強さは、ガラス産業で通常使用されている以下の方法で測定し、実際の使用において生ずる負荷を目標とする。行ったのはいわゆる二重環試験で、この試験では、ハードディスク基板の形状と寸法を有する化学強化処理ガラス盤を、直径が60mm、即ち、試験対象ガラス盤($\phi=65\text{mm}$)より直径が多少小さめの焼入鋼製の環状カッターを有する金属製の支持環の上に載置し、中心を合わせる。このガラス盤の上に、鋼製のカッターを有する別の金属製支持環を同様に載置し、中心を合わせる。このカッターは、直径が25mmで、ハードディスク基板中央の孔($\phi=20\text{mm}$)より、直径が多少大きめである。この上側の環のカッターが、下側の環のカッター上に載置されたガラス盤を2mm/分の速度で押し、したがって、ハードディスク基板には、一定速度で増大しつづける力が加わることになる。基板が破断した時点での荷重を、曲げ強さ(N/m^2)とする。この試験では、荷重が100Nを越えてはじめて破断が生じる場合に、合格とみなす。

【0022】圧縮応力は、応力-光学法によって測定する。すなわち、ガラス板に圧縮応力が加わっている場合には、応力方向に対して平行及び垂直な方向の屈折率に

折、すなわち、これらの屈折率の差は、当該ガラスの応力-光学係数に応じて、付加された応力に比例しており、垂直及び平行な偏光光のガラス面での反射後の光路差から測定される。

【0023】圧縮応力帯域の厚さは、以下のようにして測定する。ガラス試料を、偏光顕微鏡により546nmの波長で観察する。イオン交換を施された試料は、平衡上の理由から、全表面に圧縮応力が加わっており、内部には引っ張り応力が加わっている。応力を測定するために、2つの交差させた偏光子の間に試料を置く。試料に加わっている応力は、応力複屈折ゆえに、顕微鏡の光路に輝きを生じる。引っ張り応力から圧縮応力への遷移(0次のニュートラル帯域)は、顕微鏡下では、ブロードな暗色の帯としてはっきり見える。試料端部から0次帯域までの距離が、圧縮応力帯域の厚さの測定値となる。上述のガラス盤は、この測定を行うには薄すぎるので、この測定には、このガラス盤と同一条件で製造、硬化した、6mm \times 50mmで、厚さが2mmのガラス片を使用した。

【0024】ガラスの気泡のサイズ及び総数は、以下のようにして決定する。大きな気泡、即ち肉眼で見えるもの($\phi\geq 80\mu\text{m}$)も、辺長10cmのガラス立方体について肉眼でカウントする。小さな気泡のサイズ及び数は、良好に光学研磨した10cm \times 10cm \times 0.1cmのサイズのガラス板で、400 \sim 500倍の倍率の顕微鏡によって測定する。破碎片の最大サイズはDIN 1249、パート12に従って、またヌープ硬度はDIN 52333に従って測定する。

【0025】

【表1】

ガラスの組成（モル％、酸化物基準）及びその本質的特性							
実施例No.	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	65.54	67.32	63.60	63.67	66.26	66.83	67.36
Al ₂ O ₃	9.60	11.18	11.91	9.74	10.91	10.91	11.28
Na ₂ O	8.66	13.58	12.49	16.02	11.30	11.30	12.82
K ₂ O	2.68	3.17	3.48	2.89	3.82	3.82	3.82
MgO	8.62	3.29	6.51	3.97	3.25	3.25	3.25
CaO + SrO + BaO + ZnO	1.25	0.24	0.47	0.14	0.12	0.12	0.24
SnO ₂	1.0	—	—	0.15	—	—	0.15
TiO ₂	1.19	0.54	0.66	0.64	1.23	0.66	0.54
CeO ₂	0.06	0.46	0.02	0.15	0.19	0.19	0.15
F ₂	1.41	0.09	0.51	2.53	2.59	2.59	0.22
As ₂ O ₃	—	0.17	0.35	0.05	0.33	0.33	0.17
イワ 交換温度 (℃)	500	450	400	450	480	480	520
イワ 交換時間 (時間)	10	1.5	5	4	6	6	20
圧縮応力帯域の厚さ (μm)	105	35	45	52	128	125	220
最大破砕片サイズ (mm)	7	3	4	7.5	6	6.5	2.2
曲げ強さ (N/mm ²)	720	490	410	560	640	620	900
メー 硬度 (KH)	585	590	600	545	562	568	609
弾性率E (kN/mm ²)	70	71	72	66	68	68	72
熱膨張係数 α _{20/300} (10 ⁻⁶ /K)	8.2	8.9	9.1	9.6	9.1	9.1	8.9
ガラス 遷移温度T _g	595	632	618	565	573	579	626
ガラス の体積1 リットル当りの φ1 ~20 μm の気泡の数	245	28	31	82	45	63	35
ガラス の体積1 リットル当りの φ80~150 μm の気泡の数	8	3	3	9	4	5	5

【0026】表2は、基本ガラス（表1の実施例3）から出発して、清澄助剤及び清澄剤を変えたときの気泡の総数及びサイズに及ぼす効果を示している。表に示していない残りの成分の割合は一定とし、SiO₂ 含量のみを変えてある。これは、変化させた清澄剤含量の合計量が異なるため、それらを修正するために各SiO₂ 含量*

30 *を使用したものである。L1及びL2はCeO₂ 非含有の比較例である。L10もまた、As₂O₃ 非含有ガラス中に必要な比較的に高いフッ化物含量を示す比較例である。

【0027】

【表2】

	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5	L 6	L 7	L 8	L 9	L10
CeO ₂	—	—	0.04	0.04	0.04	0.08	0.11	0.11	0.12	0.11
F ₂	—	0.51	0.09	0.51	1.04	0.51	0.51	2.57	1.08	0.50
As ₂ O ₃	0.33	0.33	0.33	0.17	0.33	0.17	0.17	—	—	—
SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—	0.22	0.22	0.04
気泡 (φ = 1~20 μm)	210	195	87	55	130	25	30	540	320	705
気泡 (φ = 80~150 μm)	39	15	5	4	16	0	2	1	11	28

フッ化物含量が化学強化ガラス中の応力緩和を促進し得ることは既に説明した。ガラス熔融物中のO₂ の分圧もフッ素により悪影響を及ぼされる。これは、イットリウム※50

※ムをドーピングしたZrO₂ セラミックから作製した酸素探触子を用いて測定できる。驚くべきことに、本発明の新規な組成を有するガラスは、フッ化物含有量に拘ら

ず、熔融物中の十分な O_2 分圧及び強化後の著しく僅かな応力緩和の両方を有し、この応力緩和は長期間経過後に高温においてのみ検知できるようになる、ということが見い出された。

【0028】以下の実施例は、本発明にとって本質的な低い応力緩和を示すためのものである。表1に示す実施例7の組成を有する厚さ0.635mmのガラス板を、520℃の KNO_3 浴中で20時間処理した。厚さ220 μm 、圧縮応力800N/mm²の圧縮応力帯域が形成された。表3は、種々の温度において、圧縮応力帯域の厚さ減少が観察されるまでの時間を示している。用いた計測装置は4 μm から厚さ変化を検知できるものである。用いた光学方法については既に説明した。そのような圧縮応力帯域の厚さ減少は圧縮応力の緩和と関連しており、圧縮応力緩和それ自体よりも測定が容易である。

【0029】

【表3】

温度 (℃)	時間 (h)
300	>1000
350	500
400	100
500	30

10

外挿を行うと、200℃の温度では、応力緩和が生ずるまでに50,000時間以上の時間が経過することになる。例えば60℃未満の著しく低い温度については、圧縮応力は強度特性と共に、実質的に無限に保持されとみなすことができる。